

雨水成分調査について

古明地 哲人 沢田 正 大平 俊男

広沢 和嘉 門井 守夫

(日本大学理工学部) (")

1. はじめに

雨水中成分に関する調査研究は気象関係の研究として主になされてきた。雨水中の硫酸イオン (SO_4^{2-})、塩素イオン (Cl^-) 等についても海洋に起因する成分との関係から論じられる場合が多く^{1),2),3)} これらの研究の中で大気汚染との関係も検討されてきた^{4),5)}。また近年、わが国ばかりでなく、海外においても大気汚染、とくにいわゆる酸化物和雨水の汚染について調査研究がなされ、雨水の汚染が広域にわたっていること、動植物への影響がみられること等明らかにされてきた。^{6),7),8)}しかし、1973年6月静岡県、1974年7月関東地方においてみられた雨水・霧による目刺激等の人体への影響は以前には例がなく、大きな問題となり、その対策が急がれている。

本調査研究は器物、植物影響の研究の一環として1973年9月から着手したものであるが、1974年7月までの結果が得られたので報告する。

2. 調査方法

(1) 雨水の採取 雨水の採取は雨水採水器（小笠原計器製）を使用した。図1にその構造と採水方法を示す。

(2) 調査場所 雨水の汚染を地点別に比較検討するために都心商業地域、工業地域、多摩地域に合計5ヵ所の調査地を設定した。

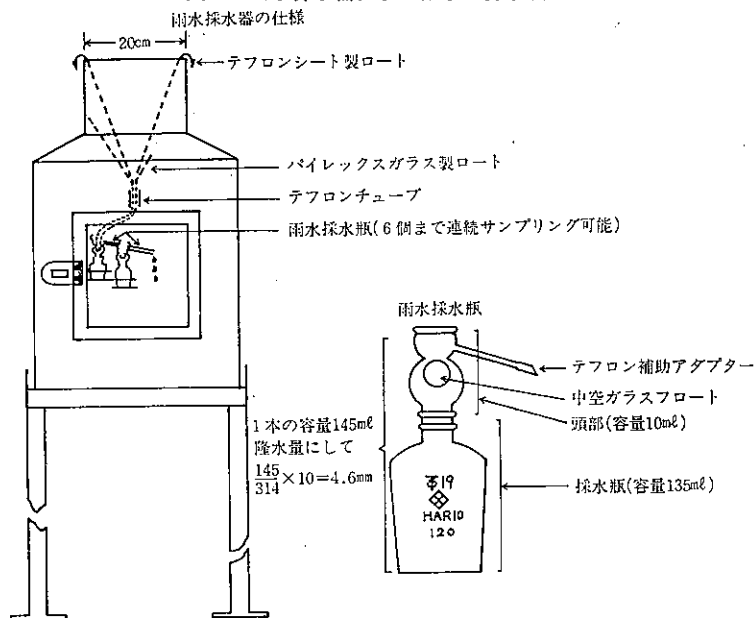
- ① 大田区大森南3-31-13
- ② 千代田区有楽町2-7-1 本研究所
- ③ 板橋区中台1-28-2
- ④ 調布市調布ヶ丘3-29-10
- ⑤ 青梅市友田2-728

(3) 調査期間 1973年9月から1974年7月まで行った。以後、継続して行っている。

(4) 雨水の調査項目 雨水の調査項目は次のとおりである。

- (ア) pH JIS Z 8802 (1964) pH測定方法 ガラス電

図1 雨水採水器による雨水の採水法



極による測定法

(i) 電気伝導度 JIS K 0101 (1966) 工業用水試験方法

(ii) 硫酸イオン (SO_4^{2-}) 塩化バリウム、ゼラチン比濁法⁹⁾

(iii) 硝酸イオン (NO_3^-) ブルシン硫酸法¹⁰⁾

(iv) 亜硝酸イオン (NO_2^-) スルファミンナフチルエチレンジアミン法¹¹⁾

(v) 塩素イオン (Cl^-) チオシアン酸第二水銀法¹²⁾

3. 硝酸イオン (NO_3^-) 測定法の検討

NO_3^- の測定法はブルシン硫酸法の他にサリチル酸ナトリウム法¹³⁾、フェノールジスルホン酸法¹³⁾等がある。ブルシン法は鉄の妨害が大きいとされているため、雨水の分析法として用いることの可能性およびサリチル酸ナトリウム法との比較検討を行った。

(1) 鉄イオンの影響 鉄イオンの妨害は斉藤(1971)に

表 1 雨水中の鉄の分析結果

場所	梶谷	梶谷	梶谷	梶谷	梶谷	公研	公研	調布
日時	7/8④-1	7/8④-③	7/10⑤-2	7/10⑤-3	7/10⑤-5	7/10⑧-7	7/10⑧-8	6/2①-1
Fe^3 ($\mu\text{g/ml}$)	0.05	ND	0.11	ND	ND	ND	ND	ND

(1) ブルシン法

NO_3^- NO.	0.5 ($\mu\text{g/ml}$)	1.0 ($\mu\text{g/ml}$)	2.0 ($\mu\text{g/ml}$)	5.0 ($\mu\text{g/ml}$)	10.0 ($\mu\text{g/ml}$)
1	0.116(0.040)	0.158(0.082)	0.252(0.176)	0.554(0.478)	1.02(0.926)
2	0.112(0.038)	0.158(0.082)	0.245(0.169)	0.549(0.473)	1.02(0.926)
3	0.110(0.036)	0.158(0.082)	0.242(0.166)	0.544(0.468)	1.01(0.925)
4	0.110(0.036)	0.153(0.077)	0.240(0.164)	0.540(0.464)	1.00(0.924)

() は測定値よりブランク値を引いたものである。
ブランク：0.076

よると Fe^{3+} 1 ppm で硝酸性窒素 1.0 ppm に対して +0.053 ppm であるが、ここでは Fe^{3+} 0.5 $\mu\text{g/ml}$ で NO_3^- 0.5 μg に対し約 +100% の妨害であった。結果を図 2 に示す。図 2 から鉄イオンは 0.1 $\mu\text{g/ml}$ 以下であればそれほど妨害とはならない。表 1 に原子吸光法による雨水中の鉄イオンの分析結果を示す。表 1 のみから断定することはできないが、都内における雨水中の鉄イオン濃度が 0.1 $\mu\text{g/ml}$ 以上となる場合は少ないと考えられる¹⁵⁾。ただ NO_3^- 濃度が特に高い場合、または鉄イオン濃度の高い場合についてはさらに検討を加える必要がある。

(2) ブルシン硫酸法、サリチル酸ナトリウム法の比較

図 2 NO_3^- に対する Fe^{3+} の影響 (ブルシン法)

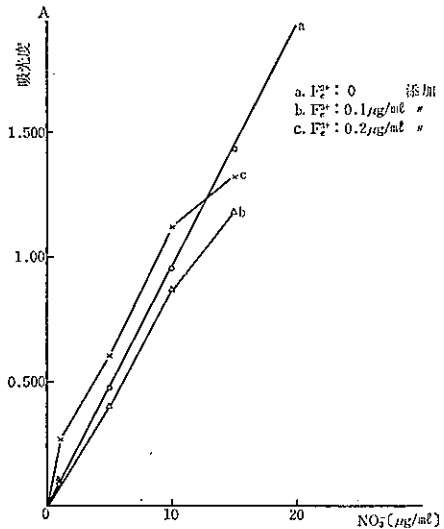
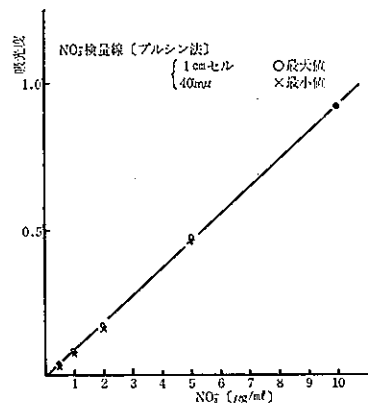


図 3 NO_3^- 検量線 (ブルシン法) 吸光度



(2) サリチル酸ナトリウム法

NO ₃ NO.	0.5 [$\mu\text{g/ml}$]	1.0 [$\mu\text{g/ml}$]	2.0 [$\mu\text{g/ml}$]	5.0 [$\mu\text{g/ml}$]	10.0 [$\mu\text{g/ml}$]
1	0.102(0.084)	0.136(0.058)	0.171(0.093)	0.257(0.179)	0.421(0.343)
2	0.099(0.021)	0.132(0.054)	0.152(0.074)	0.245(0.167)	0.418(0.340)
3	0.098(0.020)	0.129(0.051)	0.150(0.072)	0.239(0.161)	0.411(0.333)
4	0.094(0.016)	0.114(0.036)	0.143(0.065)	0.238(0.160)	0.411(0.333)

() は測定値よりブランク値を引いたものである。
ブランク : 0.078

ブルシン硫酸法の検量線を図3に、サリチル酸ナトリウム法による検量線を図4に示す。図3、4からブルシン硫酸法は5 μg 以下ではやや検量線より低い値をとり、サリチル酸ナトリウム法は高目であった。またサリチル酸ナトリウム法は5 μg 以下ではバラツキが大きく、試料量をさらに大きく取る必要があると考えられる。

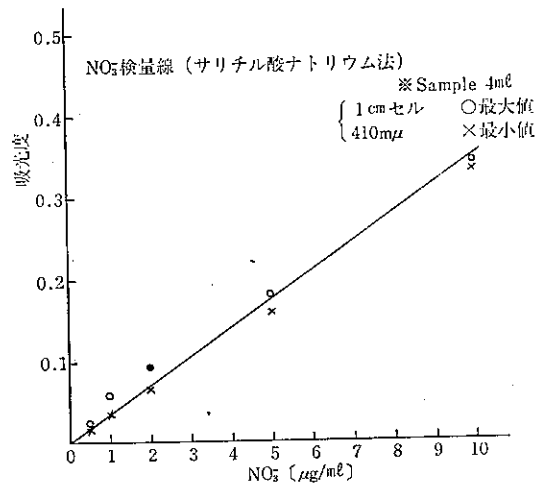
両法による雨水試料の測定結果を表2、図5に示す。図5からブルシン硫酸法は雨水試料を陽イオン交換した場合としない場合の差があまりみられず、本測定範囲ではイオン交換する必要はほとんどないと考えられる。

表2 NO₃⁻ の測定法の比較

測定法 No.	a	b	c	d
1	7.4	7.9	7.4	8.3
2	3.7	2.4	0.7	0.6
3	3.5	3.3	3.4	3.6
4	2.7	2.6	1.8	1.8
5	2.2	4.0	2.3	1.9
6	1.8	2.1	1.7	1.8
7	1.8	1.3	1.3	1.6
8	1.6	2.3	1.5	1.4
9	1.6	3.5	1.4	1.5
10	1.6	0.9	0.4	0.3
11	1.5	2.9	0.3	0
12	1.4	1.8	1.1	0.8
13	1.3	2.4	2.0	1.6
14	1.3	1.6	0.7	1.6
15	1.1	1.1	0.9	1.1

注 1) 単位は $\mu\text{g/ml}$ 。
2) 測定法は、
a. サリチル酸ナトリウム法 (Sample イオン交換処理)
b. " (" " 無処理)
c. ブルシン法 (Sample イオン交換処理)
d. " (" " 無処理)
である。

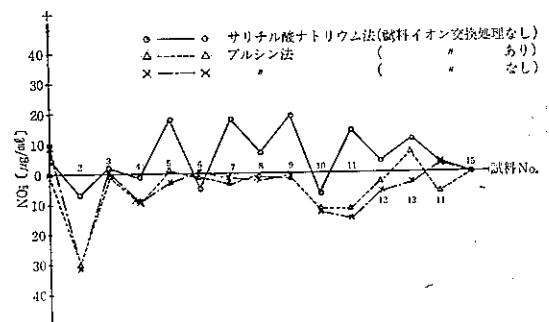
図4 NO₃⁻ 検量線 (サリチル酸ナトリウム法) 吸光度



サリチル酸ナトリウム法はイオン交換しないとやや測定値が高く出る傾向がみられる。

以上のことから、多くの雨水試料を処理する場合は、ブルシン硫酸法が簡便であると考えられるが、ブルシン

図5 サリチル酸ナトリウム法 (試料イオン交換処理) を基準とした各測定法の濃度差



硫酸法の場合は前述のように鉄イオンの妨害が大きいことに注意する必要がある。

4. 雨水成分の測定結果

(1) pH 雨水 pH の測定結果を4階級に分類し場

表 3 雨水 pH の階級別出現率

場所	pHの範囲				計
	～4未満	4以上～5未満	5以上～6未満	6以上～	
千代田	17 (8.0%)	146 (68.9%)	33 (15.6%)	16 (7.5%)	212
大田	7 (4.0%)	60 (34.1%)	44 (25.0%)	65 (36.9%)	176
板橋	6 (4.8%)	63 (50.4%)	35 (28.0%)	21 (16.8%)	125
調布	19 (9.0%)	122 (58.2%)	54 (25.7%)	15 (7.1%)	210
青梅	18 (9.0%)	73 (36.3%)	82 (40.8%)	28 (13.9%)	201
計	67 (7.3%)	464 (50.2%)	248 (26.8%)	145 (15.7%)	924

表 4 場所別の pH 測定値の範囲

場所 期間	千代田	大田	板橋	調布	青梅
48.8～ 48.12.31	3.86～6.29 $\frac{1}{7}$ $\frac{1}{7}$	3.64～6.73 $\frac{2}{9}$ $\frac{1}{21}$	3.83～6.71 $\frac{8}{9}$ $\frac{1}{6}$	3.86～5.11 $\frac{1}{6}$ $\frac{1}{7}$	3.76～5.65 $\frac{1}{21}$ $\frac{1}{27}$
49. $\frac{1}{4}$ ～ $\frac{3}{4}$	3.52～7.20 $\frac{3}{4}$ $\frac{1}{30}$	3.53～7.98 $\frac{8}{11}$ $\frac{3}{9}$	3.46～7.52 $\frac{3}{4}$ $\frac{1}{15}$	3.03～6.63 $\frac{3}{4}$ $\frac{5}{20}$	3.03～8.02 $\frac{3}{4}$ $\frac{8}{18}$
49. $\frac{7}{5}$ ～	3.68～6.94 $\frac{8}{2}$ $\frac{3}{4}$	3.94～8.28 $\frac{7}{2}$ $\frac{8}{31}$	4.35～5.59 $\frac{7}{13}$ $\frac{7}{10}$	3.71～6.46 $\frac{7}{13}$ $\frac{9}{16}$	2.54～7.01 $\frac{7}{9}$ $\frac{8}{26}$

表 5 月別の pH4 未満の出現率

場所	月	48 8	9	10	11	12	49 1	2	3	4	5	6	7	8	9	合計
千代田		0	2	0	0	×	1	4	1	0	0	0	5	4	0	17
大田		×	5	0	0	×	0	0	0	0	0	1	1	0	×	7
板橋		1	0	0	0	×	×	0	0	1	1	1	2	×	×	6
調布		×	0	0	1	×	0	0	0	2	0	10	5	1	0	19
青梅		×	2	1	1	×	0	0	1	0	1	5	7	0	0	18
合計		1 (5%)	9 (16.7)	1 (1.3)	2 (5.3)	×	1 (4.2)	4 (5.0)	2 (3.3)	3 (5.7)	2 (3.8)	17 (11.3)	20 (11.6)	5 (4.9)	0	67
測定総数		20	54	75	38	×	24	80	60	53	52	150	172	103	43	924

注 1) 表中×は検体なし, 表中□は未測定(検体は有).
 2) ()は総数に対する出現%.

所別の出現率を示したのが表3である。表3からpH 4未満の出現率は都区部よりむしろ多摩地域の調布・青梅が高い傾向であった。しかしpH 5未満では大田は他よりやや出現率が低いが、その他4地点はあまり差がみられない。pH 6以上では大田の出現頻度が高く、次いで板橋が高く、都区部工業地域において雨水のpHは高い傾向であった。地点別の雨水pHの測定範囲は表4に示すとおりであった。表4から地点別のpH最低値は青梅2.54、調布3.03、板橋3.46、千代田3.52、大田3.53で、1974年6・7月に測定したものであった。ここでもpH

における雨水のpHの経年変化は1960年代のはじめは6～7であったが、1970年代には4になった。^{16),17)}

最近10年間のヨーロッパの雨水のpHもしだいに低くなっており、それは雨水のSO₄²⁻濃度の増加によるものとされている¹⁸⁾。わが国の雨水中SO₄²⁻濃度の測定では1946～1947年、名古屋において0.34ppmであった¹⁹⁾。また東京・吉祥寺では1967, 1968, 1969, 1970年にSO₄²⁻は4.7, 5.3, 6.5, 8.0ppmであり、この4年間に約2倍増加した。²⁰⁾このように雨水のpHとSO₄²⁻との関係は密接であると推測されるが本調査における地点別の比

表6 千代田区における雨水pH

採取年月日	pH	採取年月日	pH	採取年月日	pH
1971. 9月3日	3.82	1972. 4. 8	4.63	1972. 7. 30	3.40
" 7 ①	4.40	" 6. 18	5.31	1973. 5. 17	3.79
" 7 ②	5.22	" 6. 19	4.12	" 8. 4	3.97
1972. 4. 4	5.70	" 7. 12	3.91		
" 7	4.60	" 7. 15	3.99		

の低いのは多摩地域の青梅・調布であった。月別にpH 4未満の出現率を比較すると表5のようになる。表5から低pHの出現率の高い月は、73年では9月、74年では6・7月であった。以上みてきたように低pHの雨の多いのは、地点別では、多摩地域の青梅・調布であり、月別では梅雨期の6・7月、秋雨期の9月であった。このことは、SO₂のみ考えると、SO₂の酸化速度が湿度の増加により速くなることと一致する。筆者らが千代田で行った以前の一雨毎の雨水pHの測定結果は表6のようであった。また四日市(吉田, 1971)、熊本市(西, 1971)

表7 48年度大気汚染総合測定室測定結果

(年平均値)

測定項目	いおう酸化物 (pphm)	オキシダント (pphm)	窒素酸化物 (NO ₂ pphm)	浮遊微粒子 (mg/100m ³)
都庁前 (千代田)	2.9	4.3	4.2	6.9
梶谷 (大田)	3.2	3.7	3.4	7.2
板橋	4.0	3.7	3.8	8.4
調布	1.8	3.0	3.4	6.1
青梅	0.7	3.2	1.8	7.6

表8 SO₄²⁻の測定値の階級別出現率

場所	測定値の範囲	1 ppm以下	1ppm～5ppm 以上 未満	5ppm～10ppm 以上 未満	10ppm以上	合計
千代田		15回 (25.9%)	16 (27.5)	15 (25.9)	12 (20.7)	58回 (100)
大田		0 (0)	14 (31.1)	22 (48.9)	9 (20.0)	45 (100)
板橋		3 (6.3)	22 (45.8)	13 (27.1)	10 (20.8)	48 (100)
調布		8 (20.0)	23 (57.5)	8 (20.0)	1 (2.5)	40 (100)
青梅		4 (3.5)	30 (63.8)	11 (23.4)	2 (4.3)	47 (100)
		30 (12.6)	105 (44.1)	69 (29.0)	34 (14.3)	238 (100)

較では、硫酸化物濃度の低い多摩地域においてむしろ pH は低い傾向であった。

pH の地点別の差と、経年変化とを SO_4^{2-} 濃度のみに着目し、それから SO_4^{2-} 濃度の高い地点が pH は低いと断定することはできない。雨水採取地点と同一地点ではないが最寄の大気汚染総合測定室の大気汚染物質の48年平均値をみると表7のようである。このことから雨水の pH の低下は地上における汚染物質濃度のみ考えるばかりでなく、rain out, wash out についても考える必要があると考えられる。

中の SO_4^{2-} の硫黄同位体のうち ^{34}S と ^{32}S の測定を行い、 $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ の比から人為的活動による雨水中の SO_4^{2-} 量の割合を算出した²⁰⁾。それによると人為的汚染の寄与の割合(%)は1973年で東京71.0、名古屋75.2、秋田43.6であった。また同年の雨水中の SO_4^{2-} の年平均値は東京3.8ppmであった。次に筆者らが行った雨水中の SO_4^{2-} の1年間の結果を pH の場合と同様に4階級に分類したものを表8に示す。表8から雨水の SO_4^{2-} の10ppm以上の出現率は千代用・大田・板橋が約20%と高く、青梅・調布は低い。また5ppm以上の出現率では大田が最も高

表9 NO_3^- の測定値の階級別出現率

場所	測定値の範囲	1 ppm未満	1ppm~3ppm 以上 未満	3ppm~5ppm 以上 未満	5 ppm以上~	合計
千代田		42回 (42.0%)	39 (39.0)	8 (8.0)	11 (11.0)	100
大田		3 (6.8)	20 (45.5)	10 (22.7)	11 (25.0)	44
板橋		2 (4.2)	18 (37.5)	19 (39.5)	9 (18.8)	48
調布		13 (32.5)	22 (55)	3 (7.5)	2 (5.0)	40
青梅		11 (23.4)	28 (59.6)	4 (8.5)	4 (8.5)	47
合計		71 (25.4)	127 (45.5)	44 (15.8)	37 (13.3)	279

表10 Cl^- の階級別出現率

場所	Cl^-	~0.9ppm	1.0~2.9	3.0~4.9	5.0~	計
公研		25 (62.5%)	8 (20%)	3 (7.5%)	4 (10%)	40(100%)
大田		13 (28.3%)	20 (43.5%)	7 (15.2%)	6 (13%)	46(100%)
板橋		16 (34%)	19 (40.5%)	5 (10.6%)	7 (14.9%)	47(100%)
調布		28 (70%)	9 (22.5%)	2 (5%)	1 (2.5%)	40(100%)
青梅		27 (57.5%)	14 (29.8%)	5 (10.6%)	1 (2.1%)	47(100%)
計		109 (49.6%)	70 (31.8%)	22 (10%)	19 (8.6%)	220(100%)

(2) 硫酸イオン 以前に行われた雨水中の SO_4^{2-} の測定では、菅原 (1948) は名古屋で0.34ppm、また日本の雨水中の SO_4^{2-} の平均値として4.5ppm (1965)を出している。海洋に起因する雨水の SO_4^{2-} は一般に0.5ppm程度とされている⁵⁾。最近の各地における雨水の SO_4 はこれらの約10倍の値を示している。これらのことから、最近の雨水中の SO_4^{2-} の大部分は人為的発生に起因するものと考えられる。中井・竹内 (1973) は雨水

表11 塩素化合物測定結果

乾式ガーゼ法 (NaCl $\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$)

	1972	1973
千代田	2.4	2.1
大田	4.4	5.1
板橋	9.8	7.7
八王子	0.6	0.8

く約70%であり、板橋・千代田は約47%であった。調布・青梅は22.5%、27.7%と低い傾向であった。このように雨水中の SO_4^{2-} の高濃度出現率からみると、 SO_2 高度汚染地域において雨水中の SO_4^{2-} も高い傾向であり、大気汚染と雨水の汚染との関係が深いと推測される。

(3) 硝酸イオン 雨水中の NO_3^- の起源は天然に発生したもの、人為的発生によるものが考えられるが、都市においては大部分人為的発生によると思われる。従来

1970; 1.5であった。本調査で得られた結果を SO_4^{2-} の場合と同様に表10に階級別に示す。 Cl^- 濃度 5 ppm 以上の出現率は都区部が高く、なかでも板橋は高く14.9%であった。調布・青梅は2.5%、2.1%と低い値であった。まら 1 ppm未満の低濃度の出現率は調布・青梅が高く、内陸部において Cl^- 濃度は低くなる傾向であった。ただ板橋は大田・千代田に比し海洋から約 20km の内陸部に位置しているが Cl^- 濃度が高い。この板橋の Cl^- 濃度

表12 電気伝導度の階級別出現率

場所	μS	0~9	10~49	50~99	100 \leq	計
公 研		8 (8.2)	64 (65.3)	19 (19.4)	7 (7.1)	98
大 田		1 (1.3)	54 (70.1)	17 (22.1)	5 (6.5)	77
板 橋		0 (0)	31 (75.6)	5 (12.2)	5 (12.2)	41
調 布		17 (18.7)	58 (63.7)	15 (16.5)	1 (1.1)	91
青 梅		15 (20.5)	48 (65.8)	8 (11.0)	2 (2.7)	73
		41 (10.8)	255 (67.1)	64 (16.8)	20 (5.3)	380

測定されてきた雨水中の NO_3^- 濃度の範囲はしばしば 0 ~ 0.1mg/l であった¹³⁾。 SO_4^{2-} の場合と同様に筆者らが行った調査結果を表9に示す。表9にみるように前述の雨水中の NO_3^- 濃度のしばしば測定される範囲 0~0.1 mg/l と比較すると、本調査で得られた結果は非常に高い NO_3^- 濃度であったといえる。表9から場所別の階級別濃度出現率をみると、5 ppm以上では大田が最も高く25%であった。また板橋は18.8%、千代田は11.0%であり、調布・青梅は5.0%、8.5%と低い傾向であった。 SO_4^{2-} と比較すると千代田の出現率が低く、青梅・調布の出現率が高い傾向であった。表7の NO_2 の年平均値の場所別比較でも、 NO_2 の地域差は SO_2 の場合ほど顕著ではなく、表7からみる範囲では場所別の雨水中の NO_3^- 濃度の地点別の差異と関係があるものと考えられる。

(4) 塩素イオン 東京のように海洋に近い場合には Cl^- の起源は大部分海塩粒子によると考えられている。しかし竹内 (1971) によると東京における Cl^- 、 SO_4^{2-} とも毎年増加する傾向にあり、しかも雨水中の Cl^- 、 SO_4^{2-} とも降雨時上空の流跡線が工業地帯を通過したときに、濃度が高くなっている²¹⁾。

また竹内によると東京における雨水中の Cl^- 濃度の年平均値は、1967; 0.5ppm, 1968; 0.5, 1969; 0.9,

は化学工場など、付近の発生源と関係があるものと考えられる。筆者らが行った乾式ガーゼ法による塩素化合物濃度の測定値の年平均値を表11に示す。表11からも板橋 (測定場所は板橋、大田は雨水採取地点と少し離れてい

表13 雨水中成分間の関係 (千代田区)

	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	電導度	pH
pH	0.10 ⁻ 43	0.06 ⁻ 42	0.19 ⁻ 43	0.03 43	
電導度	0.90 ^{**} 43	0.63 ^{**} 42	0.80 ^{**} 43		
Cl^-	0.80 ^{**} 43	0.29 [*] 42			
NO_3^-	0.48 ^{**} 42				
SO_4^{2-}					

* 5%有意
** 1%有意

表14 雨水中成分間の関係 (大田区)

	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	電導度	pH
pH	0.19 28	0.22 28	0.53 ^{**} 28	0.28 ^{**} 28	
電導度	0.91 ^{**} 28	0.80 ^{**} 28	0.77 ^{**} 28		
Cl^-	0.52 ^{**} 28	0.54 ^{**} 28			
NO_3^-	0.78 ^{**} 28				
SO_4^{2-}					

* 5%有意
** 1%有意

表15 雨水中成分間の関係(板橋区)

	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	電導度	pH
pH	-0.03 34	-0.49** 34	-0.03 34	-0.38** 34	
電導度	0.60** 34	0.83** 34	0.80** 34		
Cl ⁻	0.65** 34	0.67** 34		** 1%有意	
NO ₃ ⁻	0.50** 34				
SO ₄ ²⁻					

表16 雨水中成分間の関係(調布市)

	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	電導度	pH
pH	-0.55** 37	-0.47** 39	-0.29* 39	-0.59** 39	
電導度	0.83** 37	0.81** 39	0.71** 39		
Cl ⁻	0.57** 37	0.57** 39		* 5%有意 ** 1%有意	
NO ₃ ⁻	0.73** 37				
SO ₄ ²⁻					

表17 雨水中成分間の関係(青梅市)

	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	電導度	pH
pH	-0.39** 43	-0.51** 43	-0.46** 43	-0.71** 43	
電導度	0.62** 43	0.81** 43	0.80** 43		
Cl ⁻	0.76** 43	0.69** 43	4	** 1%有意	
NO ₃ ⁻	0.52** 43				
SO ₄ ²⁻					

る)は大田より内陸部にもかかわらず高い濃度であった。

(5) 電気伝導度 雨水の電気伝導度は雨水中に溶解しているカチオン, アニオンの濃度に依存する。アニオン, カチオンの種類によりモル濃度が等しくても電導度は異なるが, 雨水中に溶解しているイオン総量のある程度の情報が得られるものと考えられる。表12に測定結果の階級別出現率を示す。上述のSO₄²⁻の場所別比較と大略同様の傾向であり, 都区部において高い値を示した。

(6) 雨水の測定項目の相互関係 1973年9~12月までの測定結果から測定項目相互間の単相関を求め相関マトリックスで示したのが表13~17である。これらの表から場所別にpHと他の測定項目との関係をみると, 都

区部の3地点では相関が弱い。特に千代田ではpHはいずれの測定項目とも相関を示さず, 大田ではSO₄²⁻, NO₃⁻と, 板橋ではSO₄²⁻, Cl⁻と相関を示さない。ところが, 調布・青梅の多摩地域においてはpHとSO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, 電導度は強い相関関係を有した。このことから, 多摩地域における雨水のpHは雨水中に取込まれているアニオン濃度と関係が深いと推測される。たとえばSO₄²⁻はH₂SO₄の形で存在する割合が都区部に比し大きいと考えられる。NO₃⁻, Cl⁻についても同様にHNO₃, HClの形で存在する割合が多いと考えられる。また同じ多摩地域であっても調布・青梅では雨水pHと雨水中アニオン濃度との関係の強さに差異がみられる。

図6 降水量の増加と雨水中成分の変化(1973.11.9~10千代田)

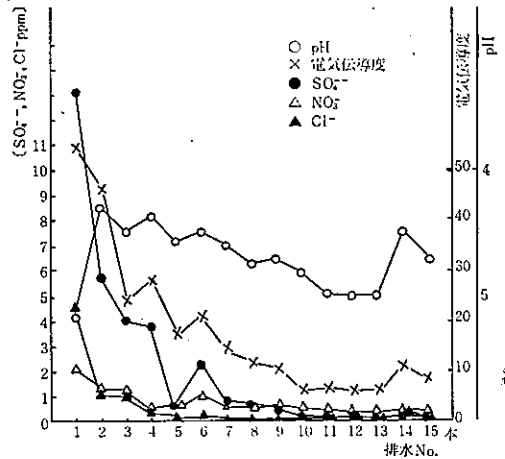
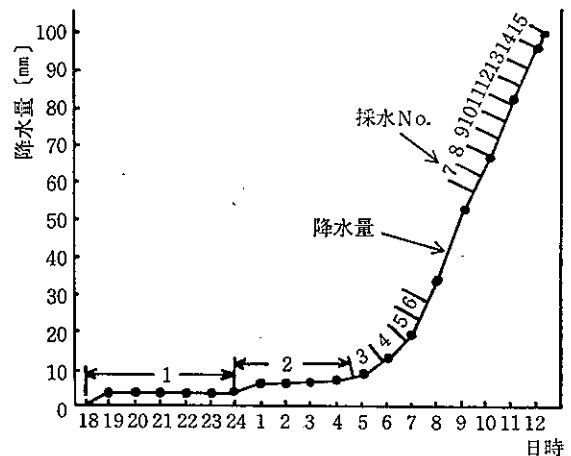


図7 11月9日~11月10日の降雨と排水(千代田)



たとえば、調布は pH-SO_4^{2-} の関係が強く、青梅では pH-Cl^- , NO_3^- の関係が強い。地点別の pH-アニオン 濃度の関係の差異については今後さらに検討しなければならない点が多いが、地点により雨水中成分組成が異なることは十分考え得ることであり、今後大気汚染の発生源、大気中での汚染物質の反応、エアロゾルの形成、雨水の形成、雨水の落下時における汚染物質の濃縮等について検討を加えれば、地点間の雨水中成分の差異について有効な知見が得られるものと考えられる。

(7) 雨量に伴う雨水中成分濃度の変化 雨量と雨水中成分濃度の変化を示したのが図6である。図6における採水 No. と雨量の関係を示したのが図7である。図6, 7から各雨水中成分とも降雨のはじめにおいて高濃度を示し、雨量の増加とともに減少する傾向であった。また雨量の増加に伴う雨水中成分濃度の変動のパターンは各成分とも相互に類似していた。ただ pH のみは降雨のはじめに高く、採水 No. 2 がもっとも pH が低く、以後は漸次高くなる傾向であった。 SO_4^{2-} は、降雨のはじめに高濃度であり、以後、濃度が減少していく傾向であり、雨量の増加に伴う雨水中濃度の減少率は他の成分に比し大であった。また NO_3^- は SO_4^{2-} とは対照的であり、雨量の増加に伴う雨水中濃度の減少率は緩慢であった。 Cl^- 、電気伝導度の減少率は両者の中間であった。ここでみられた SO_4^{2-} 、 NO_3^- の雨量に伴う雨水中濃度の減少率の差は、大気中におけるエアロゾルの形成能、大気中における SO_2 、 NO_2 の濃度および雨水中への溶解度、溶解速度等に関係していると考えられる。

5. ま と め

都内5地点における雨水成分調査の結果、次のことが明らかにされた。

- (1) SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 NO_3^- 濃度、および電気伝導度は都区部が多摩地域に比し高い傾向であった。特に SO_4^{2-} の10ppm以上の出現率は都区部が著しく高い傾向であった。
- (2) 雨量に伴う雨水中成分濃度の変化は pH 以外はだいたい雨量と逆比例の関係であった。各成分別に濃度の雨量に伴う変化をみると、 SO_4^{2-} は雨量の増加

に伴う雨水中濃度の減少率が大であり、 NO_3^- は小、電導度、 Cl^- は中程度であった。この差は雨水中への各成分の取込み速度の差であると考えられる。

- (3) pH と各雨水中成分濃度との関係は多摩地域において強く、都区部において弱い傾向であった。また多摩地域においては調布は pH-SO_4^{2-} の関係が他の成分より強く、青梅では pH-NO_3^- 、 Cl^- の関係が強い傾向であり、地点間の差がみられた。

参 考 文 献

- 1) 三宅泰雄：気象集誌 II, 17, 20—37 (1939)
- 2) 西村雅吉、中谷周：地球化学討論会要旨集(1971)
- 3) Woodcock, A. H.: J. Meteorol., 9, 200—212 (1952)
- 4) Kalle, K.: Ann. Meteorol. 9/10, 305—314 (1953/1954)
- 5) 竹内丑雄：天気, 18, 395—398 (1971)
- 6) 浜中裕徳：公害と対策, 8, 454—456 (1972)
- 7) 小泉清明：産業公害, 10, 1845—1850 (1974)
- 8) 佐藤治雄：バイオテク, 3 (2), 123—130(1972)
- 9) 半谷高久：水質調査法, 235—237 (1960), 丸善
- 10) 斉藤義一、杉本カツ子、萩野堅：分析化学, 20, 542—549 (1971)
- 11) 日本薬学会：衛生試験法注解, 706, (1973), 金原出版
- 12) JIS K 0101, 工業用水試験法
- 13) 日本薬学会：衛生試験法注解, 708—709 (1973), 金原出版
- 14) 大田正次：雨, (1959), コロナ社
- 15) Freiberg, J.: Environ. Sci. Technol., 8, 731—734 (1974)
- 16) 西禎三：大気汚染ニュース, No. 64 (1971)
- 17) 吉田克己：大気汚染ニュース, No. 66 (1971)
- 18) 原田朗：大気のパックグラウンド汚染, 24(1973), 共立出版
- 19) 菅原健：科学, 18, 485—492 (1948)
- 20) 中井信之、竹内丑雄：化学, 29, 418—426(1974)
- 21) 竹内丑雄：地球化学, 5, 1—12 (1972)